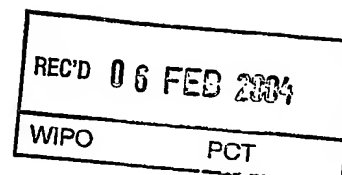


16. 1. 2004

JP04/306

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月28日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-305338  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-305338]

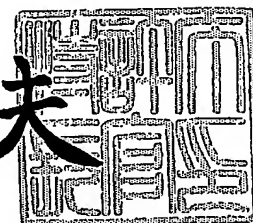
出願人 日本化薬株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-310623

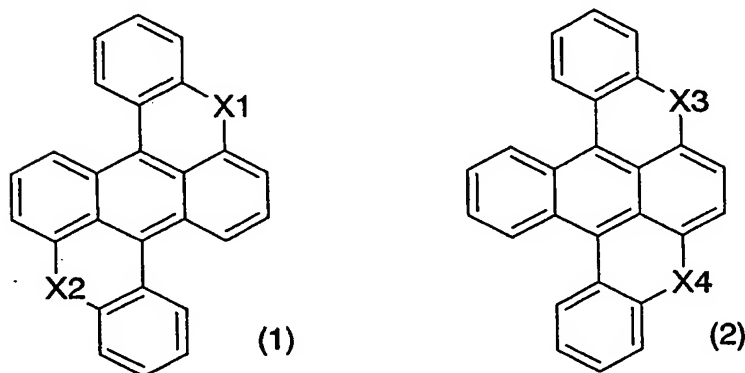
【書類名】 特許願  
【整理番号】 NKS2602  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05B  
【発明者】  
    【住所又は居所】 北海道千歳市美々 7 5 8 番地 6 5 千歳科学技術大学内  
    【氏名】 安達 千波矢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社 機能化学品開  
    発研究所内  
    【氏名】 池田 征明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社 機能化学品開  
    発研究所内  
    【氏名】 倉田 高明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社 機能化学品開  
    発研究所内  
    【氏名】 土田 哲平  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004086  
    【氏名又は名称】 日本化薬株式会社  
    【代表者】 島田 紘一郎  
    【電話番号】 03-3237-5234  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010319  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

陽極と陰極の間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を含む有機薄膜が形成された電気エネルギーにより発光する素子であって、前記正孔注入層が下記一般式（1）又は（2）に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子

## 【化 1】

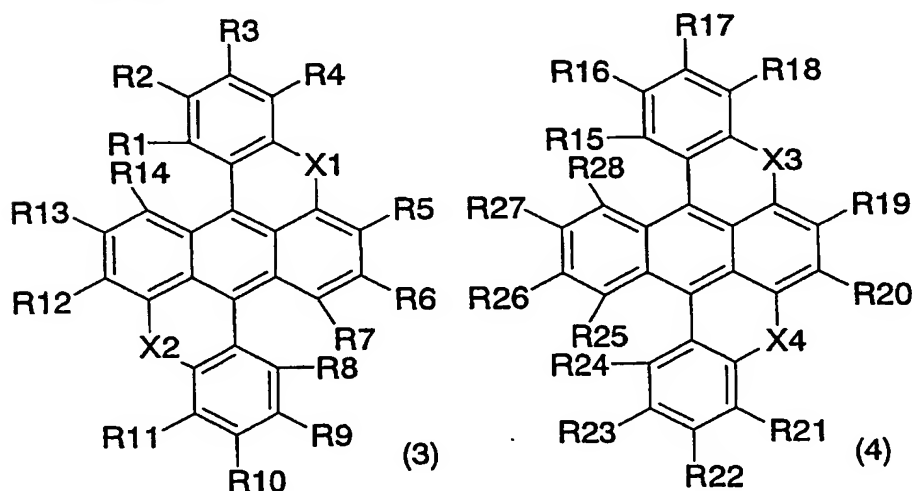


（式（1）において、X 1、X 2、X 3 及び X 4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR 2 9 を表す。R 2 9 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。）

## 【請求項 2】

式（1）又は（2）に示す基本骨格を有する化合物が下記一般式（3）又は（4）に示す化合物である請求項 1 に記載の発光素子

## 【化 2】



（式（3）又は（4）において、X 1、X 2、X 3 及び X 4 は一般式（1）及び（2）におけるのと同じ意味を表す。又、R 1 から R 2 8 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。一般式（3）の R 1 から R 1 4 と R 2 9 及び一般式（4）の R 1 5 から R 2 9 の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。）

## 【請求項 3】

一般式（3）及び（4）において X 1、X 2、X 3 及び X 4 が酸素原子又は硫黄原子である請求項 2 に記載の発光素子

## 【請求項 4】

一般式（3）及び（4）において R 1 ～ R 2 9 の置換基が置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基である請求項 2 ないし請求項 4 に記載の

## 発光素子

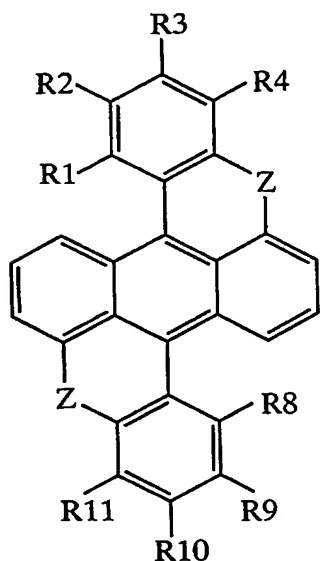
## 【請求項 5】

一般式 (3) 及び (4) において R1～R29 の置換基がフッ素原子又はフッ素原子を有する芳香族残基又はフッ素原子を有する脂肪族炭化水素残基である請求項 2 ないし請求項 4 に記載の発光素子

## 【請求項 6】

一般式 (1) 又は (2) に示す基本骨格を有する化合物が次の式で示される化合物である請求項 1 に記載の発光素子

## 【化 3】



(上記式において、Z は、酸素原子又は硫黄原子を、R1 は H、CH3、Ph、F 又は CF3 を、R2 は H、CH3、C2H5、t-C4H9、Ph、Np、OPh、OCH3、Th、Py、Cl、I、CN、N(CH3)2、COOH、CHO、COOCH3、MPh、COPh、COOPh、Br、CF3 又は F を、R3 は H、C2H5、CH3、t-C4H9、OPh、OCH3、NO2、OH、C2F5、CF3 又は Ph を、R4 は H、CH3、Ph、Np 又は CF3 を、R8 は H、CH3 又は CF3 を、R9 は H、CH3、C2H5、t-C4H9、Ph、Np、OPh、OCH3、Th、Py、Cy、Cl、I、CN、N(CH3)2、COOCH3、MPh、COPh、COOPh、F、Br 又は CF3 を、R10 は H、CH3、C2H5、t-C4H9、Ph、OPh、OCH3、NO2、OH、F、C2F5 又は CF3 を、R11 は H、CH3、Ph、Np 又は CF3 をそれぞれ示す。ここでフェニル基を Ph、4-メチルフェニル基を MPh、ナフチル基を Np、2-チエニル基を Th、2-ピリジル基を Py、シクロヘキシル基を Cy とそれぞれ示す。)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、通電によって層状に形成した有機化合物が発光する、有機薄膜を利用した発光素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。さらに詳しくは有機電界発光素子及びそれに用いられる材料に関する。

【背景技術】

【0002】

この種の有機薄膜を利用した電界発光素子は、低消費電力であり超薄膜かつ高輝度発光が可能でさらに自己発光のため視認性が高いなどの特徴を有し、次世代ディスプレイや平面光源、発光素子として盛んに研究、応用開発がなされている。素子の構成としては陰極と陽極との間に有機蛍光体薄膜の発光層を構成したものが基本であり、これに正孔注入層、正孔輸送層や電子輸送層、電子注入層また正孔阻止層などが適宜配された多層構造のものが知られている。これら各層はそれぞれ正孔や電子を注入させやすくする機能や注入された正孔や電子を発光部分まで適切に運ぶ機能、また漏れ出る電子や正孔をブロックする機能などを有し、効率的な電子と正孔の再結合による高輝度化、耐久性の向上、長寿命化、印加電圧の低下による消費電力の低減などに寄与している。

【0003】

一般的に陽極としてはガラスや高分子の基板にインジウム錫酸化物（ITO）のような透明電極を設けたものが使用されており、通常この上に正孔注入層、正孔輸送層などが形成されている。これらITOなどの透明電極は仕事関数が高く、この上に直接、正孔輸送層を設けるとエネルギーレベルが合わないことや、ITOとの密着性に欠けるため、正孔輸送層の結晶化が起こってしまったり、印加電圧が高く効率が低下したり、駆動時の不安定性の原因になったりしていた。近年は逆にトップエミッション構造のように最後にITOなどの透明電極を形成する方法も検討されているが、同様に効率の低下などが問題となっている。

【0004】

正孔注入層の材料としては、例えばフタロシアニン誘導体が特許文献1及び2、3に記載されている。その他、チオフェン誘導体（特許文献4参照）、芳香族アミン誘導体（特許文献5参照）、ヒドラゾン誘導体（特許文献6参照）などの低分子及びポリチオフェン、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレンビニレン（特許文献7参照）などの高分子が報告されている。

【0005】

【特許文献1】 特開昭57-51781号公報

【特許文献2】 特開昭63-295695号公報

【特許文献3】 特開平8-199161号公報

【特許文献4】 特開平5-94877号公報

【特許文献5】 特開平8-269445号公報

【特許文献6】 特開平4-320483号公報

【特許文献7】 特開平4-145192号公報

【特許文献8】 特願2003-172896号（日本化薬出願）

【特許文献9】 特願2003-181925号（日本化薬出願）

【非特許文献1】 E.Clar, W.Kelly, D.G.Stewart, J.W.Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652

【非特許文献2】 時田、新井、大岡、西 日本化学会誌, 1989, (5), 876

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

最近、有機電界発光素子の実用化が始まり出したが、まだ長時間駆動時の安定性や寿命、また発光輝度、発光効率などが問題点として挙げられている。これらの問題を克服する為には成膜性が良好であり、量産に向けた安価で十分な性能を有する材料を開発することが重要な課題として挙げられる。特に正孔注入材料としてフタロシアニン誘導体を用いたものなどは比較的良好であるとして多用されているが、その注入効率は十分でなく、その素子の発光効率の更なる向上が求められている。またこのフタロシアニン誘導体は青色の顔料として用いられおり、赤色の発光を吸収してしまうことで発光色が変化し、さらにその発光効率を下げてしまうという問題があった。またその他の低分子系の正孔注入材料を使用してもガラス転移点や融点が低いために耐熱性が悪く、安定性に劣るという問題、高分子系では湿式の製膜法で薄膜を形成するが、均一な特性を有した膜を作るのが困難で、寿命が短いなどの問題点があった。特に内部量子効率の高い、燐光デバイスが最近注目を浴びているが、この効率の向上の為にも安定な正孔注入層用材料の開発が必要となっている。

本発明は、上記のような問題を解決し、低電圧での素子駆動が可能であり、発光効率が高く、実用的な安定性、寿命を有する発光素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

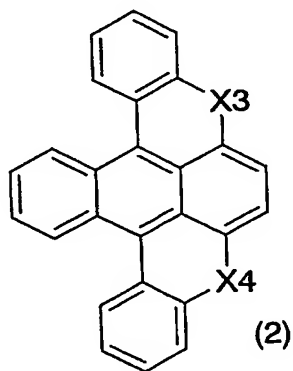
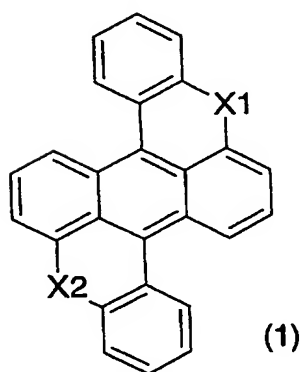
【0007】

本発明者等は、特定の化合物を正孔注入材料として用いることにより前記課題が解決されることを見出し本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) 陽極と陰極の間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を含む有機薄膜が形成された電気エネルギーにより発光する素子であって、前記正孔注入層が下記一般式(1)又は(2)に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子

【0008】

【化1】



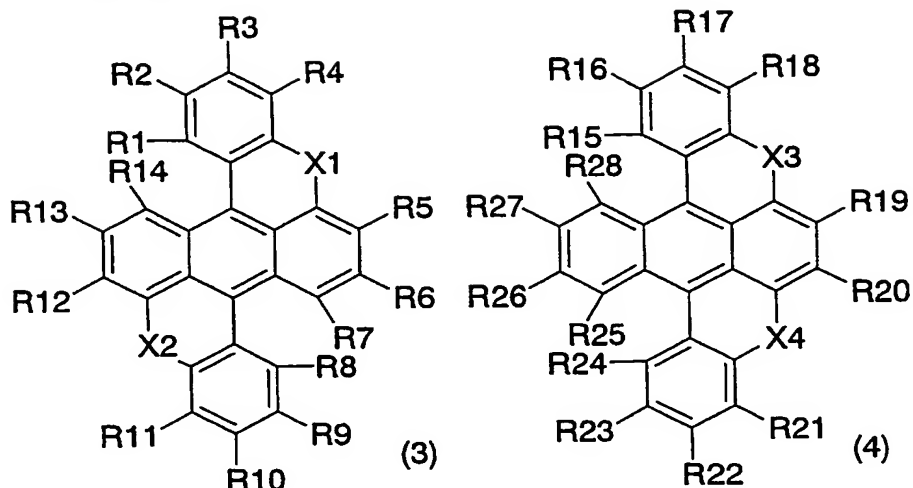
【0009】

(式(1)において、X1、X2、X3及びX4はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR<sub>29</sub>を表す。R<sub>29</sub>はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。)

(2) 式(1)又は(2)に示す基本骨格を有する化合物が下記一般式(3)又は(4)に示す化合物である(1)に記載の発光素子

【0010】

## 【化 2】



## 【0011】

(式 (3) 又は (4) において、X 1、X 2、X 3 及び X 4 は一般式 (1) 及び (2) におけるのと同じ意味を表す。又、R 1 から R 2 8 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。一般式 (3) の R 1 から R 1 4 と R 2 9 及び一般式 (4) の R 1 5 から R 2 9 の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

(3) 一般式 (3) 及び (4) において X 1、X 2、X 3 及び X 4 が酸素原子又は硫黄原子である (2) に記載の発光素子、

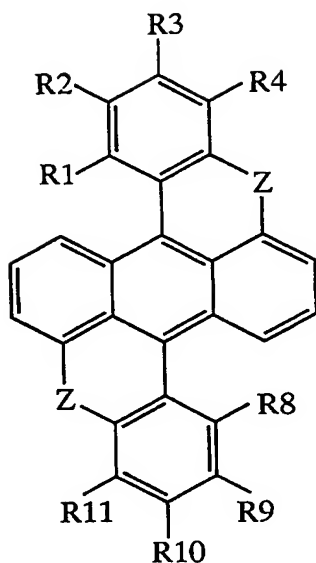
(4) 一般式 (3) 及び (4) において R 1 ~ R 2 9 の置換基が置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基である (2) ないし (4) に記載の発光素子、

(5) 一般式 (3) 及び (4) において R 1 ~ R 2 9 の置換基がフッ素原子又はフッ素原子を有する芳香族残基又はフッ素原子を有する脂肪族炭化水素残基である (2) ないし (4) に記載の発光素子、  
に関する。

(6) 一般式 (1) 又は (2) に示す基本骨格を有する化合物が次の式で示される化合物である (1) に記載の発光素子

## 【0012】

## 【化3】



## 【0013】

(上記式において、Zは、O又はSを、R1はH、CH<sub>3</sub>、Ph、F又はCF<sub>3</sub>を、R2はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、Ph、Np、OPh、OCH<sub>3</sub>、Th、Py、Cl、I、CN、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、COOH、CHO、COOCH<sub>3</sub>、MPh、COPh、COOPh、Br、CF<sub>3</sub>又はFを、R3はH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>3</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、OPh、OCH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OH、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>又はPhを、R4はH、CH<sub>3</sub>、Ph、Np又はCF<sub>3</sub>を、R8はH、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を、R9はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、Ph、Np、OPh、OCH<sub>3</sub>、Th、Py、Cy、Cl、I、CN、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、COOCH<sub>3</sub>、MPh、COPh、COOPh、F、Br又はCF<sub>3</sub>を、R10はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、Ph、OPh、OCH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OH、F、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>又はCF<sub>3</sub>を、R11はH、CH<sub>3</sub>、Ph、Np又はCF<sub>3</sub>をそれぞれ示す。ここでフェニル基をPh、4-メチルフェニル基をMPh、ナフチル基をNp、2-チエニル基をTh、2-ピリジル基をPy、シクロヘキシル基をCyとそれぞれ示す。)

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明は、低電圧での素子駆動が可能であり、発光効率が高い発光素子を提供できるものである。又、本発明で用いる前記化合物は成膜性が良好であるため実用的な安定性、寿命を有する発光素子を提供することが出来る。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

本発明を詳細に説明する。

本発明は陽極と陰極の間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を含む有機薄膜が形成された電気エネルギーにより発光する素子であって、前記正孔注入層が前記一般式(1)又は(2)に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする。

## 【0016】

本発明における式(1)及び(2)に示される基本骨格を有する化合物について説明する。式(1)及び(2)において、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR<sub>29</sub>を表す。R<sub>29</sub>は水素原子、置換基を有



してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。尚、一般式(1)及び(2)の化合物は環状に置換基を有していてもよい。

本発明における式(3)及び(4)で表される化合物について詳細に説明する。

式(3)及び(4)におけるX1及びX2はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR29を表し、各々同一でも異なってもよい。好ましくは酸素原子、硫黄原子又はNR29であり、更に好ましくは酸素原子又は硫黄原子である。R29は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。R29の置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基は、以下に述べるR1からR28の置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基と同様である。

#### 【0017】

R1からR28はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。R1からR28の置換基としては特に制限はないが置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシシル基、アルコキシアルキル基、置換基を有してもよい芳香族オキシ基、カルボキシシル基、カルバモイル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。このなかでも置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシシル基、置換基を有してもよい芳香族オキシ基等が好ましい。さらに好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、ハロゲン原子、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシシル基等が挙げられる。最も好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基及びハロゲン原子が挙げられる。

#### 【0018】

置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基としては置換基を有してもよい飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は環状の脂肪族炭化水素残基が挙げられ、炭素数は1から20が好ましい。飽和又は不飽和の直鎖、分岐の脂肪族炭化水素残基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、アリル基、t-ブチル基、n-ブテニル基などである。環状の脂肪族炭化水素残基として例えば炭素数3ないし12のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などが挙げられる。これらの脂肪族炭化水素残基は上記の置換基(アルキル基を除く)でさらに置換されていてもよい。さらに好ましくは置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基である。

置換基を有してもよい芳香族残基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基などの芳香族炭化水素残基やピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、インドレニル基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基などの芳香族複素環残基、またこれらに置換基を有するベンゾキノリル基、アントラキノリル基、ピラニル基、ピリドニル基のようなものが挙げられる。好ましくはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基などの基が挙げられる。特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。

#### 【0019】

アシル基としては例えば炭素数1ないし10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1ないし4のアルキルカルボニル基で具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。置換もしくは非置換アミノ基としてはアミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジ芳香族アミノ基等が挙げられ、モノ又はジメチルアミノ基、モノ又はジエチルアミノ基、モノ又はジプロピルアミノ基、モノ又はジフェニルアミノ基、又はベンジルアミノ基等が挙げられる。アルコキシシル基としては、例えば炭素数1

ないし 10 のアルコキシル基等が挙げられる。アルコシアルキル基としては、例えば（炭素数 1 ないし 10 の）アルコキシ（炭素数 1 ないし 10 の）アルキル基等が挙げられる。芳香族オキシ基としては、例えば（炭素数 6 ないし 20 の）フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の芳香族炭化水素オキシ基やピリジルオキシ基、キノリルオキシ基、チオフェンオキシ等の複素環オキシ基が挙げられる。アルコシカルボニル基としては例えば炭素数 1 ないし 10 のアルコシカルボニル基等が挙げられる。

#### 【0020】

これら R1 から R28 及び R29 の置換基として最も好ましい置換基をまとめると好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基及びハロゲン原子が挙げられる。置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基としては、C1-C4 の低級アルキル基、ハロゲン原子又はアルコキシ基が置換された低級アルキル基が好ましい。置換基を有してもよい芳香族残基としては脂肪族炭化水素残基、芳香族残基又はハロゲン原子を置換基とする芳香族残基が好ましく、この脂肪族炭化水素残基としては、C1-C4 の低級アルキル基、芳香族残基としてはそれぞれフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジノ基、チエニル基、フリル基、ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

#### 【0021】

また前記一般式 (3) の R1 から R14 と R29 及び一般式 (4) の R15 から R29 の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有してもよい環を形成してもよい。好ましくは一般式 (3) の R1~R4、R8~R11 の近接する基どうしが互いに連結する場合及び一般式 (4) の R15~R18、R21~R24 の近接する基どうしが互いに連結する場合、さらに好ましくは一般式 (3) の R1 と R2 及び／又は R3 と R4 及び／又は R8 と R9 及び／又は R10 と R11 が互いに連結して置換基を有してもよい芳香環を形成する場合及び一般式 (4) の R15 と R16 及び／又は R17 と R18 及び／又は R21 と R22 及び／又は R23 と R24 が互いに連結して置換基を有してもよい芳香環を形成する場合である。置換基を有してもよい環の置換基としては、特に制限は無いが、前述の R1 から R29 が有してもよい置換基と同様である。置換基を有してもよい環としてはベンゼン環やナフタレン環、フェナントレン環などの芳香族炭化水素環が増環したもの、シクロヘキサン環、シクロブタン環、シクロペンタン環などの脂肪族炭化水素環が増環したもの、ピリジン環、キノリン環、ピラン環、アザビシクロヘキサン環、インドール環、チアゾール環などの複素環が増環したものなどが挙げられる。好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が増環したものが挙げられ、特に好ましくはベンゼン環が増環されたものが挙げられる。またさらにここで形成された環が近接する置換基と結合して環を形成することが出来る。この場合の近接する基とは直ぐ隣の炭素原子が有する置換基だけでなく、立体的に結合しえる置換基であってもよい。

#### 【0022】

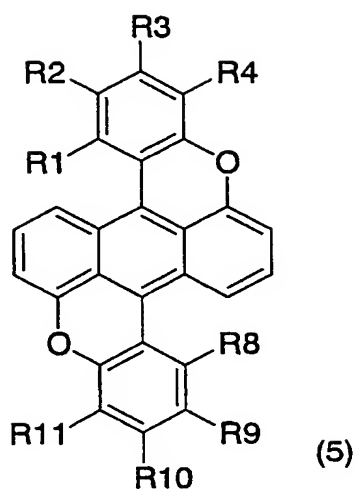
本発明の化合物は特許文献 8 や特許文献 9 又は非特許文献 1、非特許文献 2 などと同様な方法により合成及び精製することによって使用することが出来る。

#### 【0023】

一般式 (3) に示した化合物の好適な例として、下記構造式のものが挙げられる。まず以下に R5-R7 及び R12-R14 が水素原子で、X1 及び X2 が酸素原子である一般式 (5) の例を表 1 に挙げる。ここでフェニル基を Ph、4-メチルフェニル基を 4MPH、ナフチル基を Np、2-チエニル基を Th、2-ピリジル基を Py、シクロヘキシル基を Cy と示す。

#### 【0024】

## 【化4】



## 【0025】

表1

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
1	H	H	H	H	H	H	H	H
2	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
3	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
4	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
5	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
6	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
7	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
8	H	CH3	H	H	H	H	H	H
9	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
10	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
11	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
12	H	Np	H	H	H	Np	H	H
13	H	H	H	Np	H	H	H	Np
14	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
15	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
16	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
17	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
18	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
19	H	Th	H	H	H	Th	H	H
20	H	Py	H	H	H	Py	H	H
21	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
22	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
23	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
24	H	Py	H	H	H	H	H	H
25	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
26	H	I	H	H	H	I	H	H
27	H	CN	H	H	H	CN	H	H
28	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
29	H	H	OH	H	H	H	OH	H
30	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
31	H	COOH	H	H	H	H	H	H

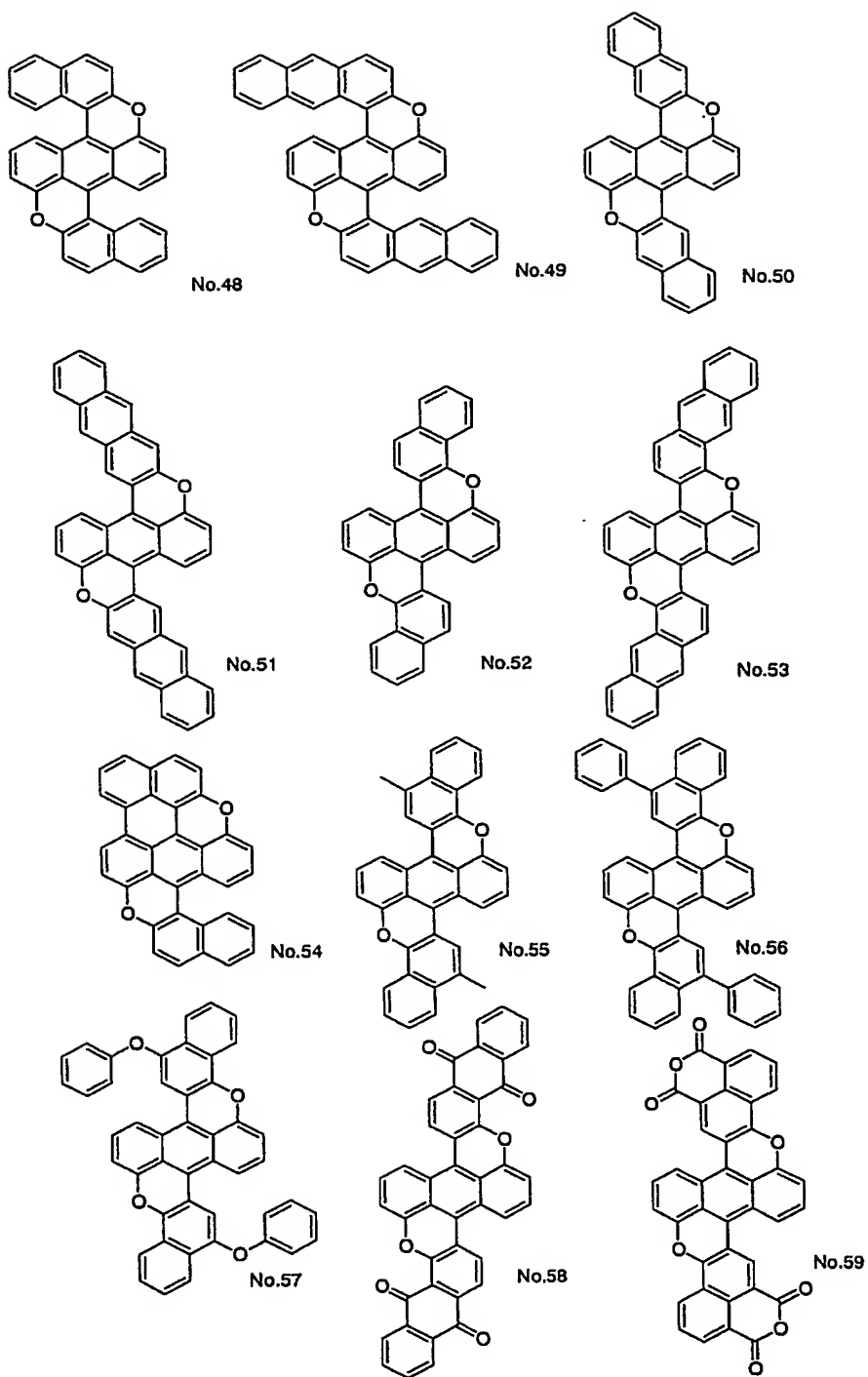
32	H	CHO	H	H	H	H	H	H
33	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
34	H	4MPH	H	H	H	4MPH	H	H
35	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
36	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
37	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
38	F	F	F	H	F	F	F	H
39	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
40	H	F	H	H	H	F	H	H
41	H	F	H	F	H	F	H	F
42	F	H	F	H	F	H	F	H
43	H	Br	H	H	H	Br	H	H
44	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H
45	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3
46	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H
47	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H

【0026】

X 1 及び X 2 が酸素原子であるその他の化合物例を以下に列挙する。

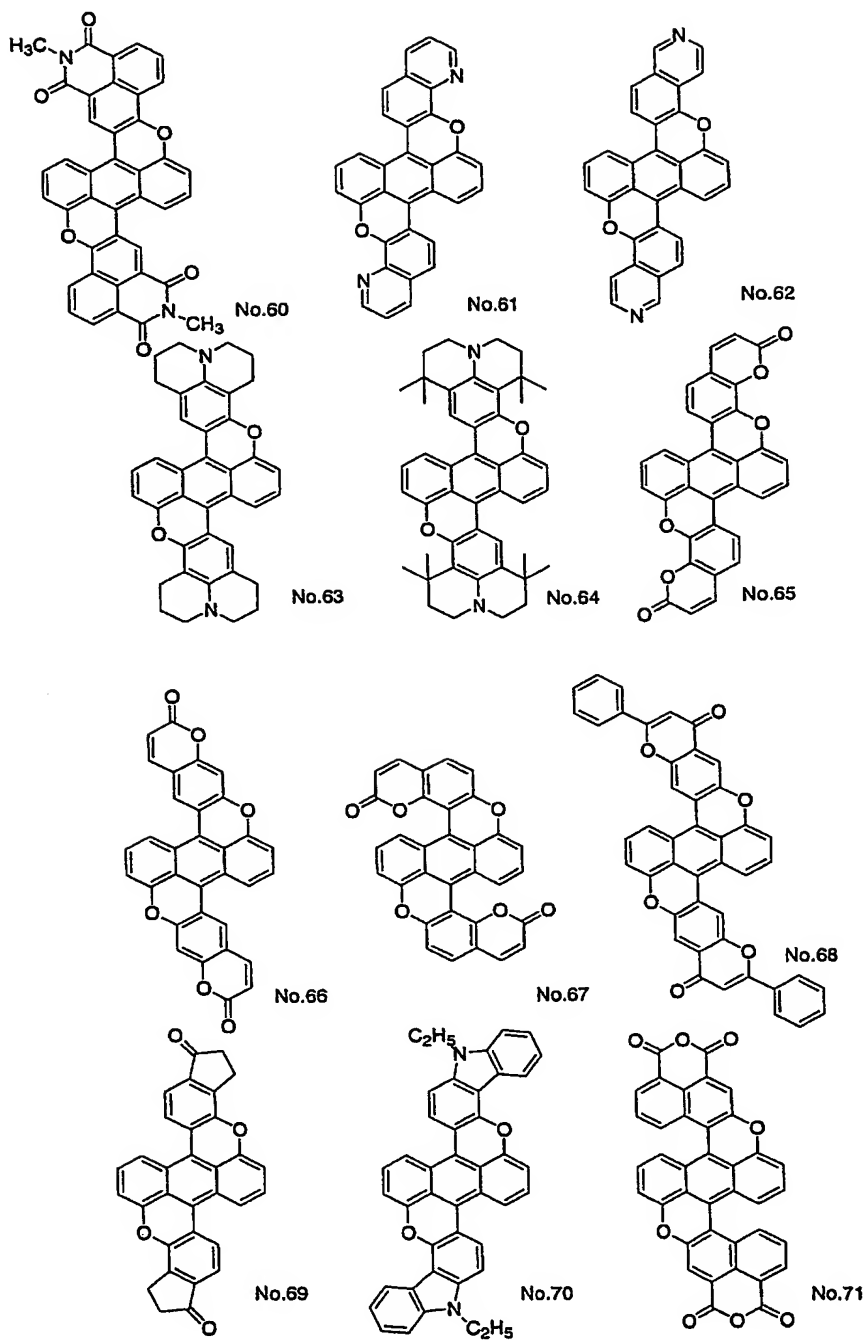
【0027】

【化 5】



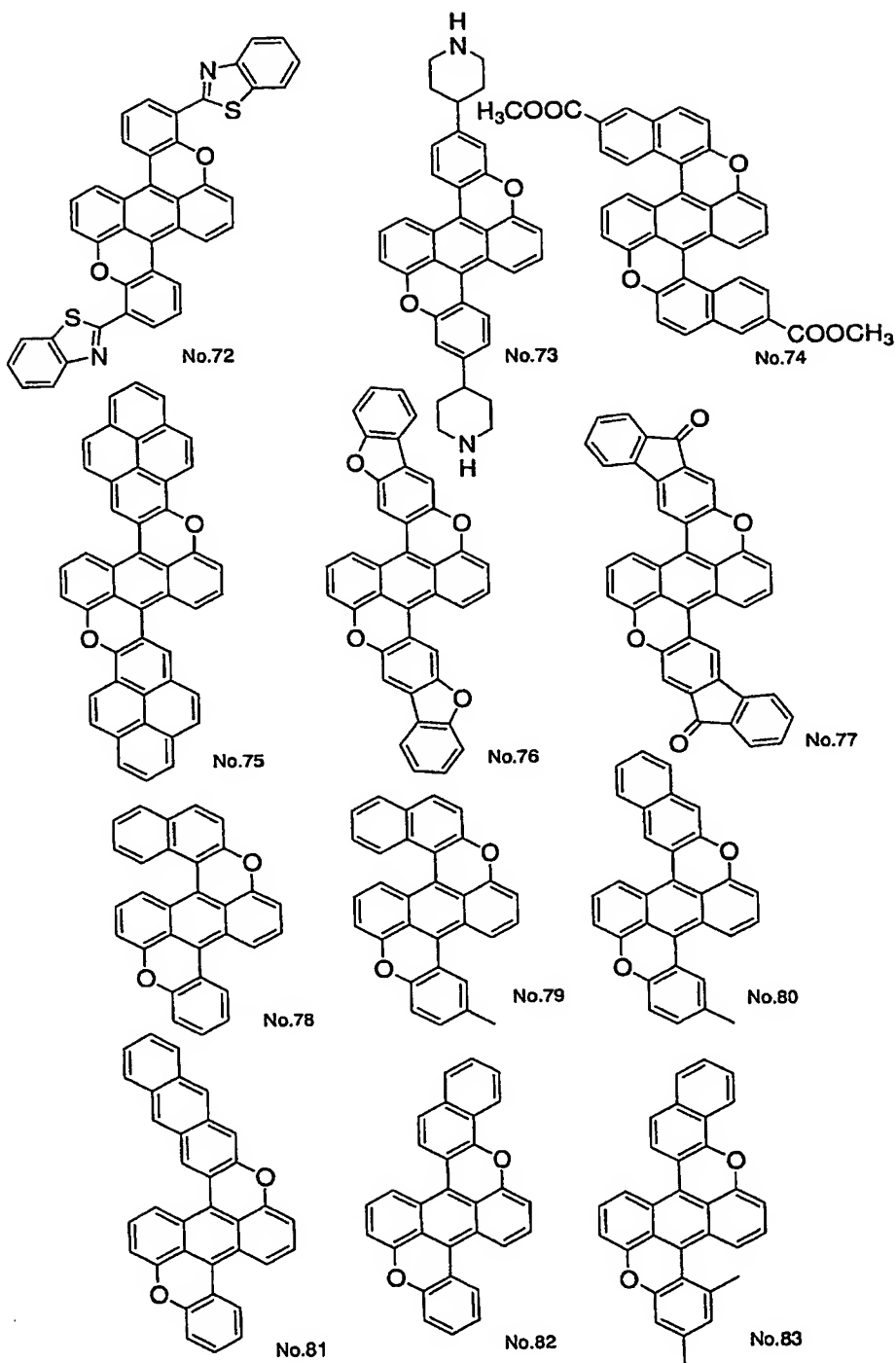
【 0 0 2 8 】

【化 6】



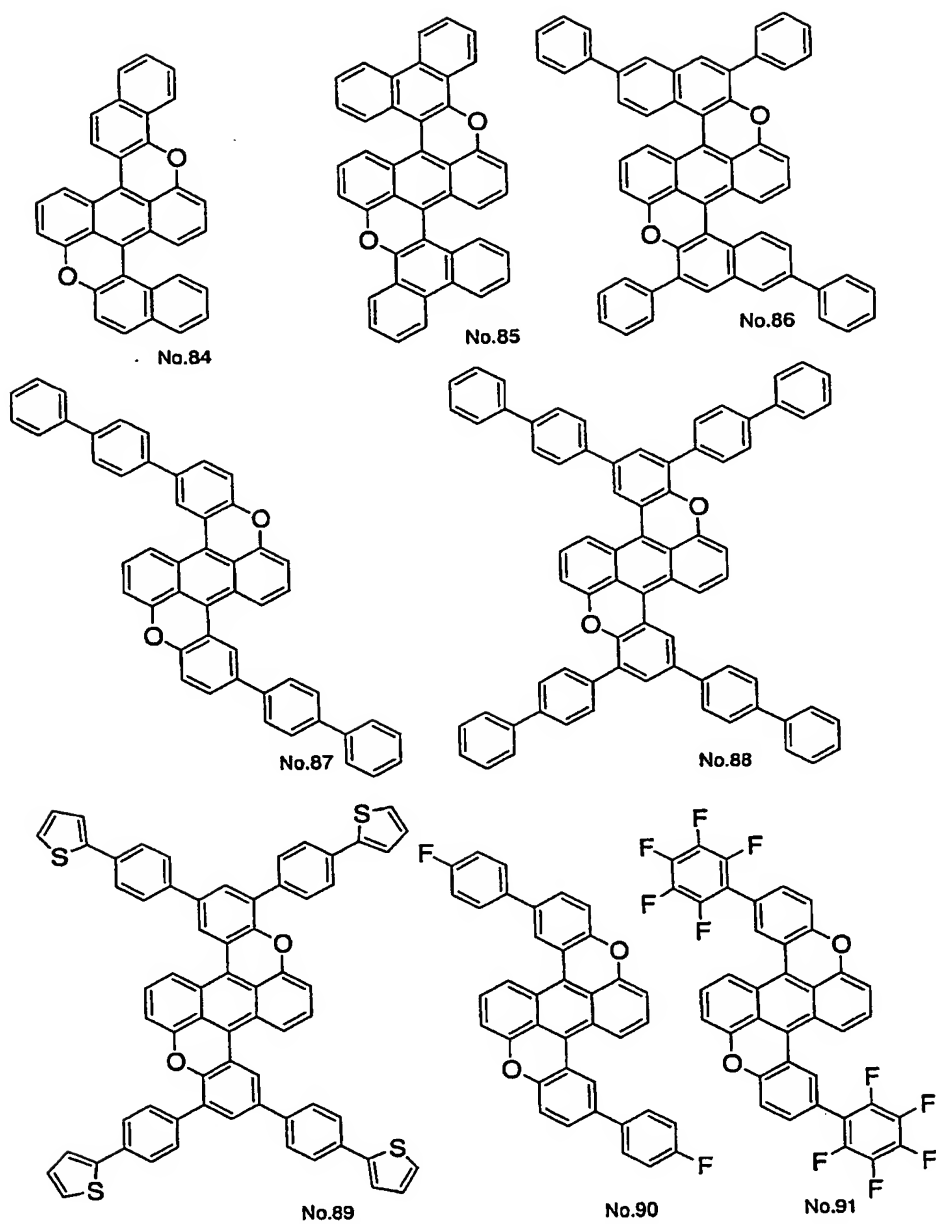
【 0 0 2 9 】

【化7】



【0030】

## 【化 8】



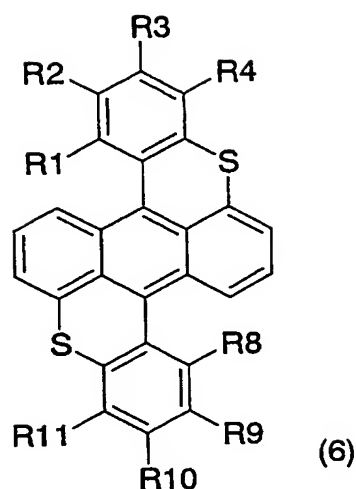
## 【0031】

以下に R 5 - R 7 及び R 1 2 - R 1 4 が水素原子で、X 1 及び X 2 が硫黄原子である一般式 (6) の例を表 2 に挙げる。

## 【0032】



【化9】



【0033】

表 2

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
92	H	H	H	H	H	H	H	H
93	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
94	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
95	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
96	H	H	H	CH3	H	H	H	CH3
97	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
98	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
99	H	CH3	H	H	H	H	H	H
100	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
101	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
102	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
103	H	Np	H	H	H	Np	H	H
104	H	H	H	Np	H	H	H	Np
105	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
106	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
107	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
108	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
109	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
110	H	Th	H	H	H	Th	H	H
111	H	Py	H	H	H	Py	H	H
112	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
113	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
114	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
115	H	Py	H	H	H	H	H	H
116	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
117	H	I	H	H	H	I	H	H
118	H	CN	H	H	H	CN	H	H
119	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
120	H	H	OH	H	H	H	OH	H
121	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
122	H	COOH	H	H	H	H	H	H

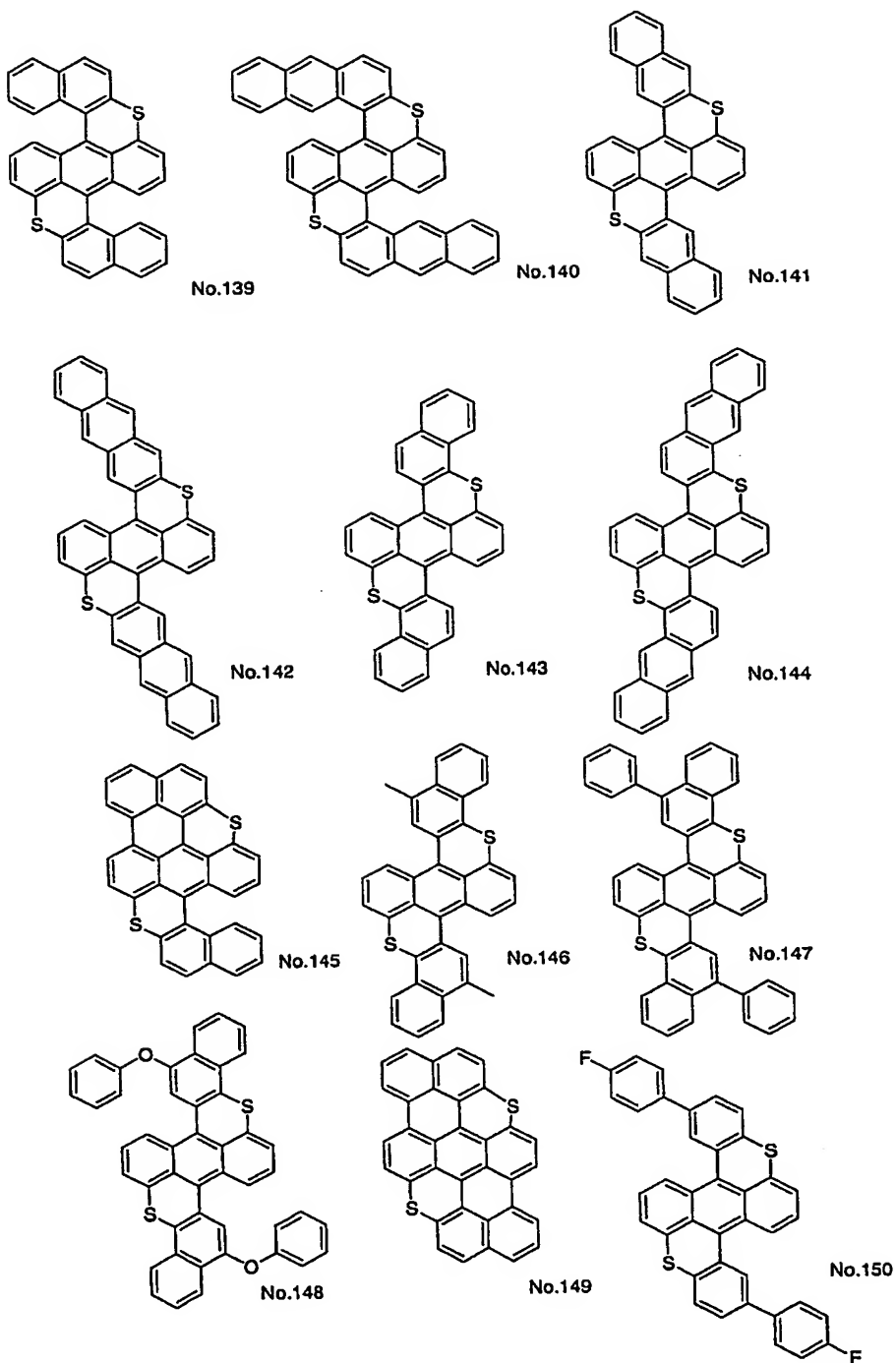
123	H	CHO	H	H	H	H	H	H
124	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
125	H	4MPH	H	H	H	4MPH	H	H
126	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
127	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
128	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
129	F	F	F	H	F	F	F	H
130	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
131	H	F	H	H	H	F	H	H
132	H	F	H	F	H	F	H	F
133	F	H	F	H	F	H	F	H
134	H	Br	H	H	H	Br	H	H
135	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H
136	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3
137	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H
138	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H

## 【 0 0 3 4 】

X 1 及び X 2 が硫黄原子であるその他の化合物例を以下に列挙する。

## 【 0 0 3 5 】

【化10】

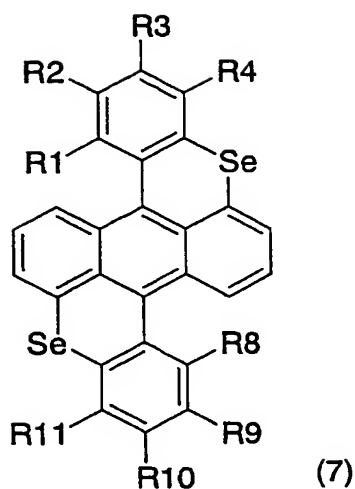


【0036】

以下にR5-R7及びR12-R14が水素原子で、X1及びX2がセレン原子である一般式(7)の例を表3に挙げる。

【0037】

【化 11】



【0038】

表 3

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
151	H	H	H	H	H	H	H	H
152	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
153	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
154	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
155	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
156	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
157	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
158	H	CH3	H	H	H	H	H	H
159	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
160	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
161	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
162	H	Np	H	H	H	Np	H	H
163	H	H	H	Np	H	H	H	Np
164	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
165	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
166	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
167	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
168	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
169	H	Th	H	H	H	Th	H	H
170	H	Py	H	H	H	Py	H	H
171	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
172	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
173	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
174	H	Py	H	H	H	H	H	H
175	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
176	H	I	H	H	H	I	H	H
177	H	CN	H	H	H	CN	H	H
178	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
179	H	H	OH	H	H	H	OH	H
180	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
181	H	COOH	H	H	H	H	H	H

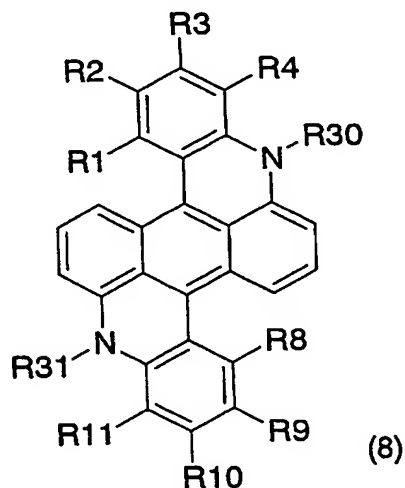
182	H	CHO	H	H	H	H	H	H
183	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
184	H	4MPh	H	H	H	4MPh	H	H
185	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
186	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
187	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
188	F	F	F	H	F	F	F	H
189	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
190	H	F	H	H	H	F	H	H
191	H	F	H	F	H	F	H	F
193	F	H	F	H	F	H	F	H
194	H	Br	H	H	H	Br	H	H
195	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H
196	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3
197	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H
198	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H

## 【0039】

以下にR5-R7及びR12-R14が水素原子で、X1及びX2がNR15である一般式(3)の例を挙げる。2つ存在するNR29をNR30とNR31とし、下記式(8)と書き改めて、表4に示した。表中、4MePhは4-メチルフェニル基、4PhPhは4-フェニルフェニル基、2PhPhは2-フェニルフェニル基、t-Buはt-ブチル基を示す。

## 【0040】

## 【化12】



## 【0041】

表4

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11	R16	R17
199	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
200	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	CH3	CH3
201	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	H	H
202	H	H	H	H	H	H	H	H	CH3	CH3
203	H	H	H	H	H	H	H	H	CH2Br	CH2Br
204	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	CH2Ph	CH2Ph
205	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	Ph
206	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	4MePh	4MePh
207	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	CH3	CH3

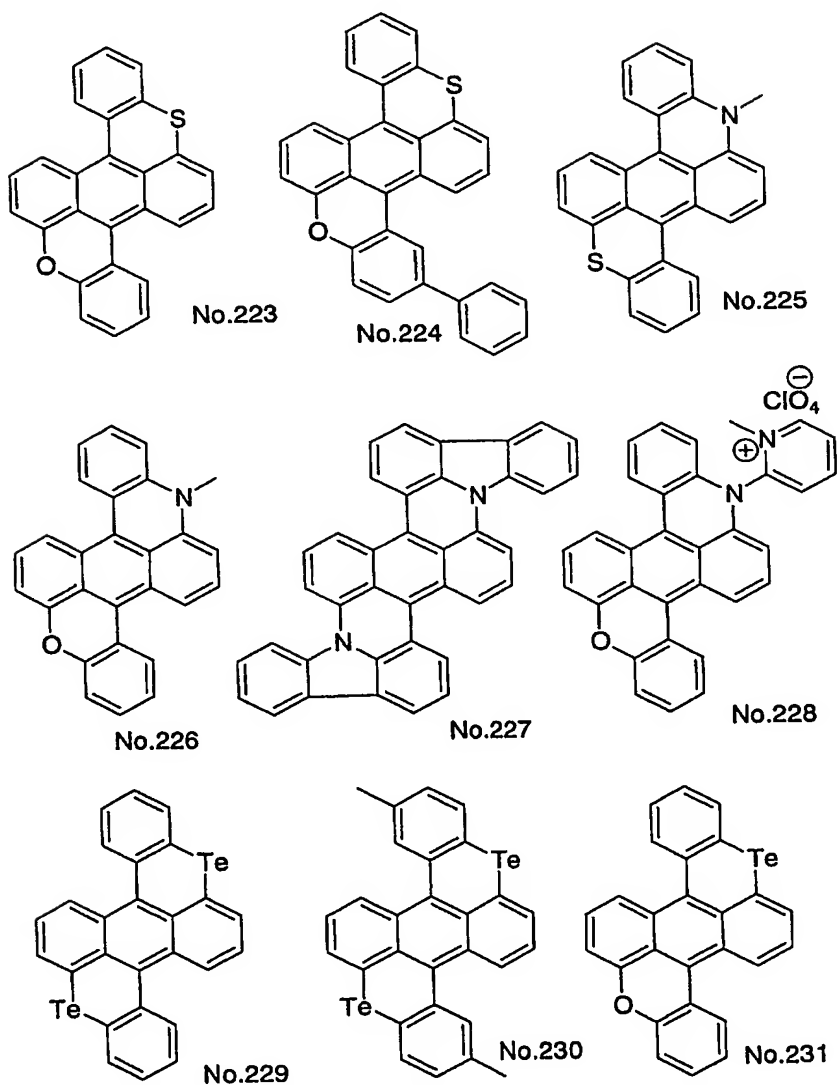
208	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	4PhPh	4PhPh
209	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph	2PhPh	2PhPh
210	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H
211	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	CH3
212	H	H	H	H	H	H	H	H	t-Bu	t-Bu
213	H	Ph	H	H	H	H	H	H	Ph	H
214	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph	Ph	Ph
215	H	F	H	H	H	F	H	H	Ph	Ph
216	H	F	H	F	H	F	H	F	H	H
217	F	H	F	H	F	H	F	H	Ph	Ph
218	H	Br	H	H	H	Br	H	H	Ph	Ph
219	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H	Ph	Ph
220	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	Ph	Ph
221	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H	Ph	Ph
222	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	Ph	Ph

【0042】

その他の化合物例を以下に列挙する。

【0043】

【化12】

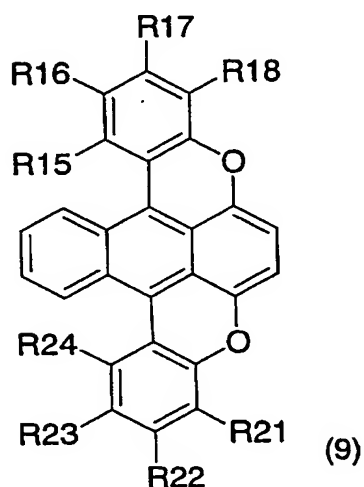


## 【0044】

次に一般式(4)に示した化合物の好適な例として、下記のような構造式のものが挙げられる。まず以下にR19～R20及びR25～R28が水素原子で、X3及びX4が酸素原子である一般式(9)の例を表5に挙げる。ここでフェニル基をPh、4-メチルフェニル基をMPH、ナフチル基をNp、2-チエニル基をTh、2-ピリジル基をPy、シクロヘキシル基をCYと示す。

## 【0045】

## 【化13】



## 【0046】

表5

化合物No.	R15	R16	R17	R18	R24	R23	R22	R21
232	H	H	H	H	H	H	H	H
233	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
234	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
235	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
236	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
237	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
238	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
239	H	CH3	H	H	H	H	H	H
240	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
241	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
242	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
243	H	Np	H	H	H	Np	H	H
244	H	H	H	Np	H	H	H	Np
245	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
246	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
247	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
248	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
249	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
250	H	Th	H	H	H	Th	H	H
251	H	Py	H	H	H	Py	H	H
252	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
253	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
254	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
255	H	Py	H	H	H	H	H	H

256	H	C1	H	H	H	C1	H	H
257	H	I	H	H	H	I	H	H
258	H	CN	H	H	H	CN	H	H
259	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
260	H	H	OH	H	H	H	OH	H
261	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
262	H	COOH	H	H	H	H	H	H
263	H	CHO	H	H	H	H	H	H
264	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
265	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
266	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
267	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
268	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
269	F	F	F	H	F	F	F	H
270	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
271	H	F	H	H	H	F	H	H
272	H	F	H	F	H	F	H	F
273	F	H	F	H	F	H	F	H
274	H	Br	H	H	H	Br	H	H
275	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H
276	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3
277	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H
278	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H

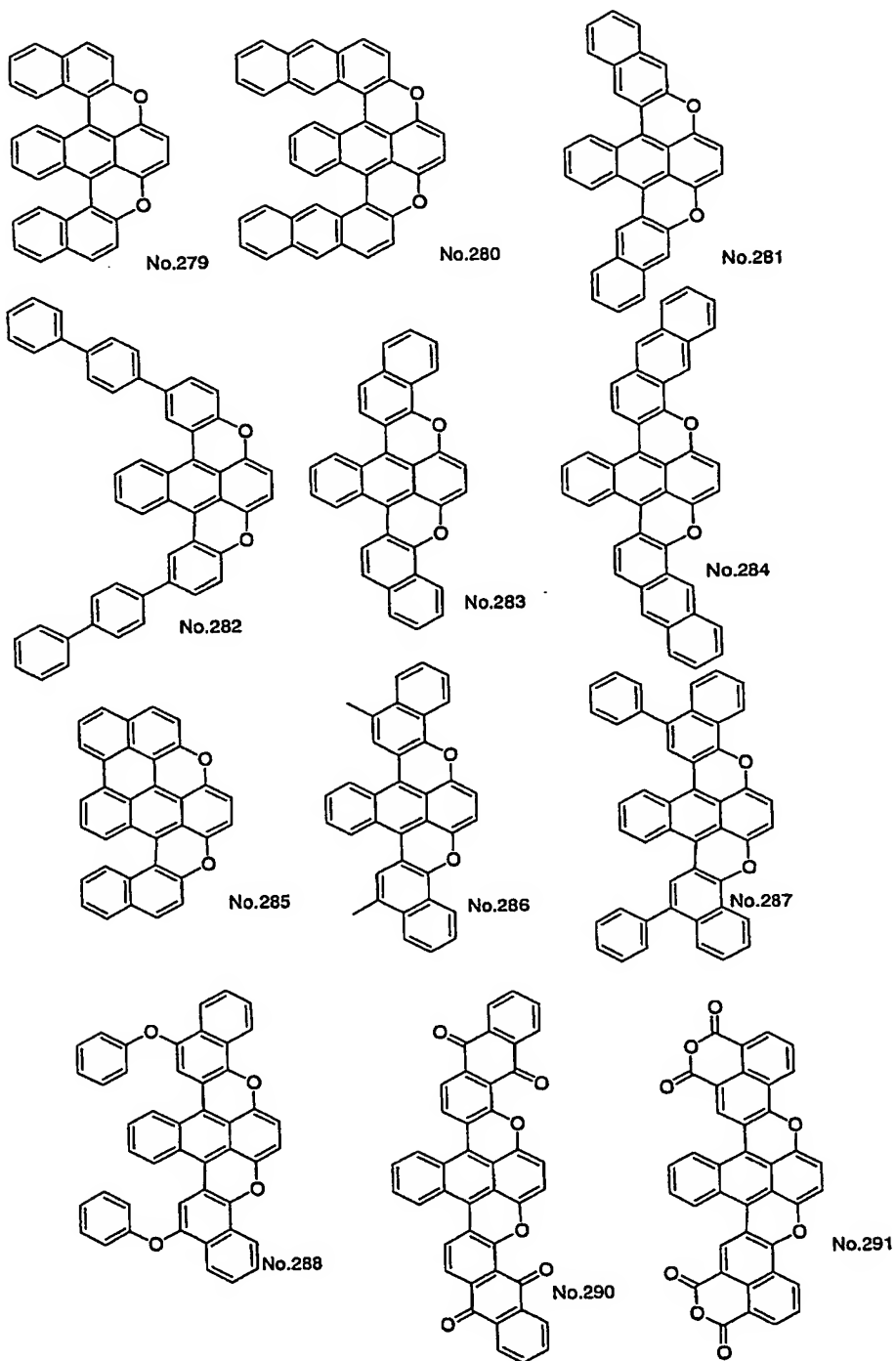
【 0 0 4 7 】

Xが酸素原子であるその他の化合物例を以下に列挙する。

【 0 0 4 8 】

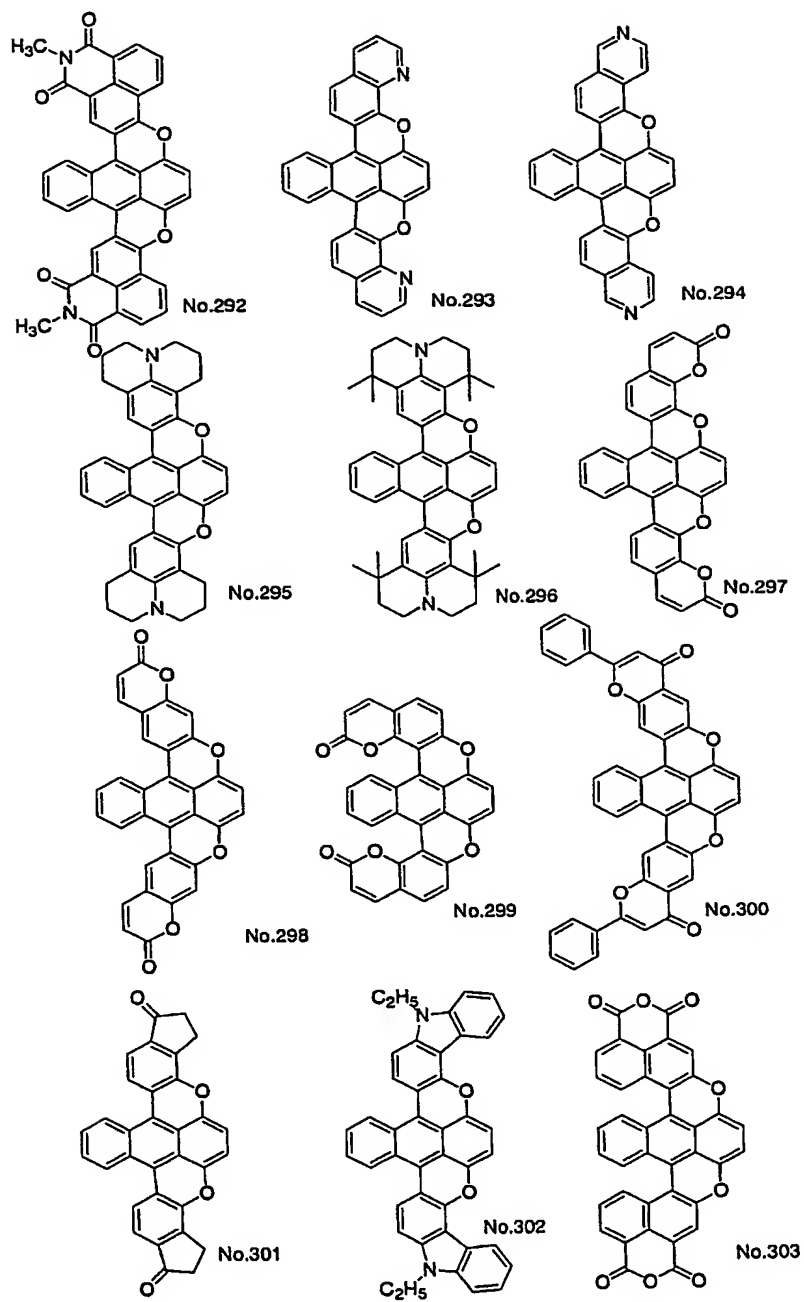


【化14】



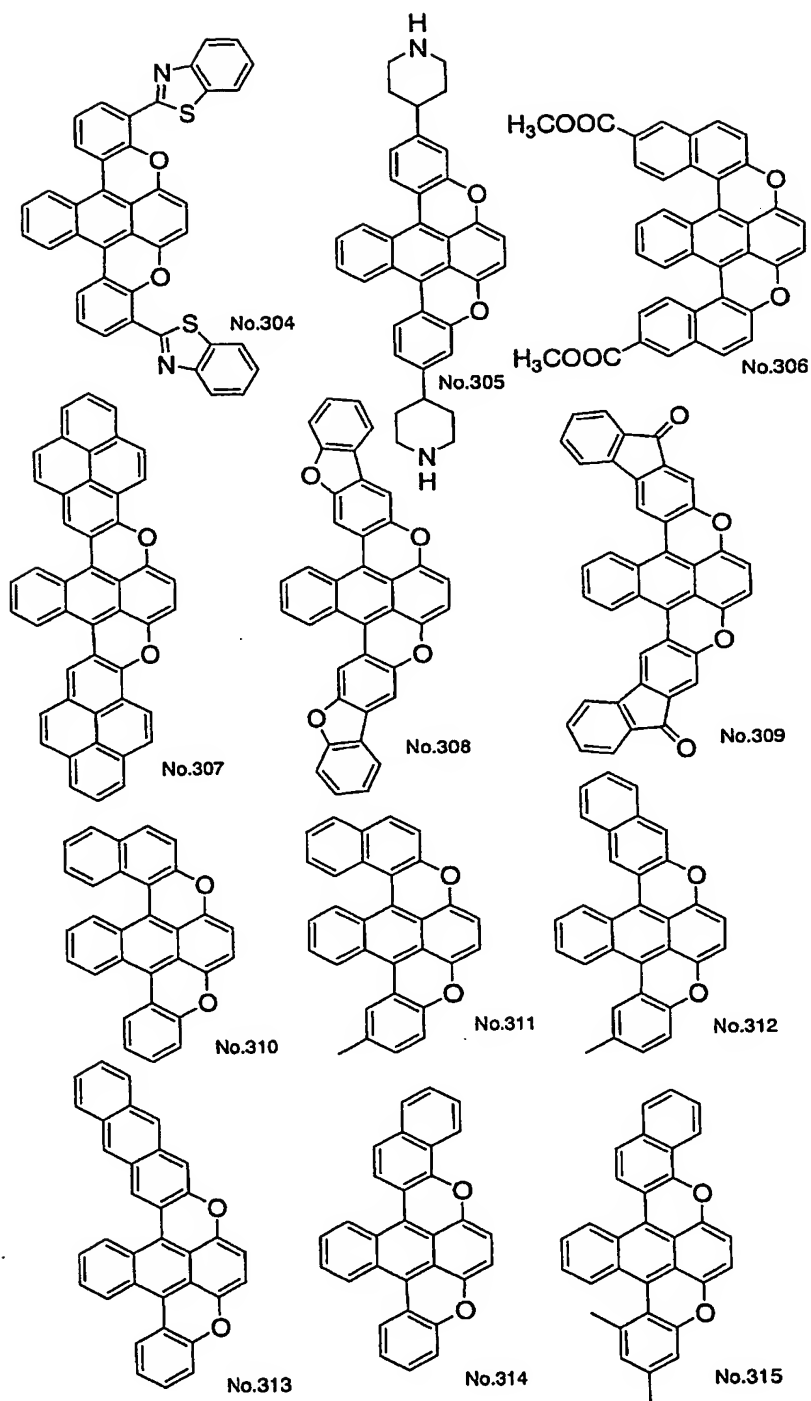
【0049】

【化15】



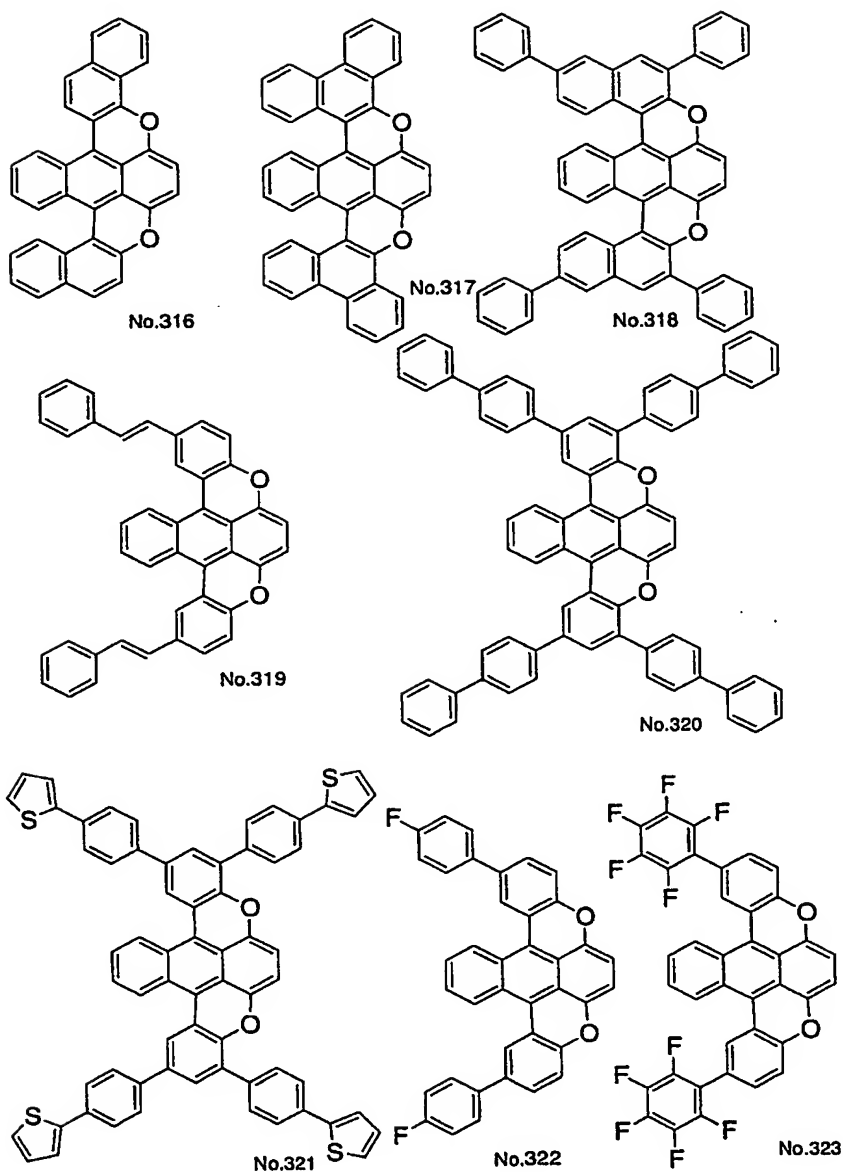
【0050】

【化16】



【0051】

## 【化 17】

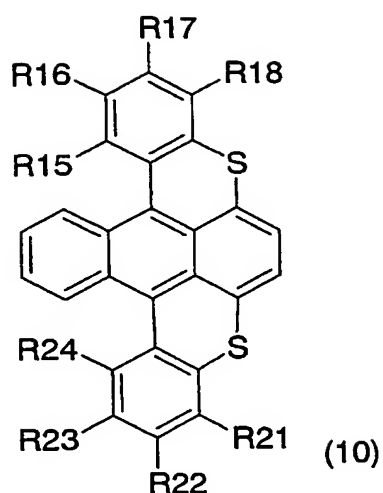


## 【0052】

以下に R19～R20 及び R25～R29 が水素原子で、X3 及び X4 が硫黄原子である一般式 (10) の例を表 6 に挙げる。

## 【0053】

【化18】



【0054】

表 6

化合物No.	R15	R16	R17	R18	R24	R23	R22	R21
324	H	H	H	H	H	H	H	H
325	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
326	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
327	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
328	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
329	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
330	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
331	H	CH3	H	H	H	H	H	H
332	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
333	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
334	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
335	H	Np	H	H	H	Np	H	H
336	H	H	H	Np	H	H	H	Np
337	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
338	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
339	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
340	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
341	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
342	H	Th	H	H	H	Th	H	H
343	H	Py	H	H	H	Py	H	H
344	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
345	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
346	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
247	H	Py	H	H	H	H	H	H
348	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
349	H	I	H	H	H	I	H	H
350	H	CN	H	H	H	CN	H	H
351	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
352	H	H	OH	H	H	H	OH	H
353	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
354	H	COOH	H	H	H	H	H	H

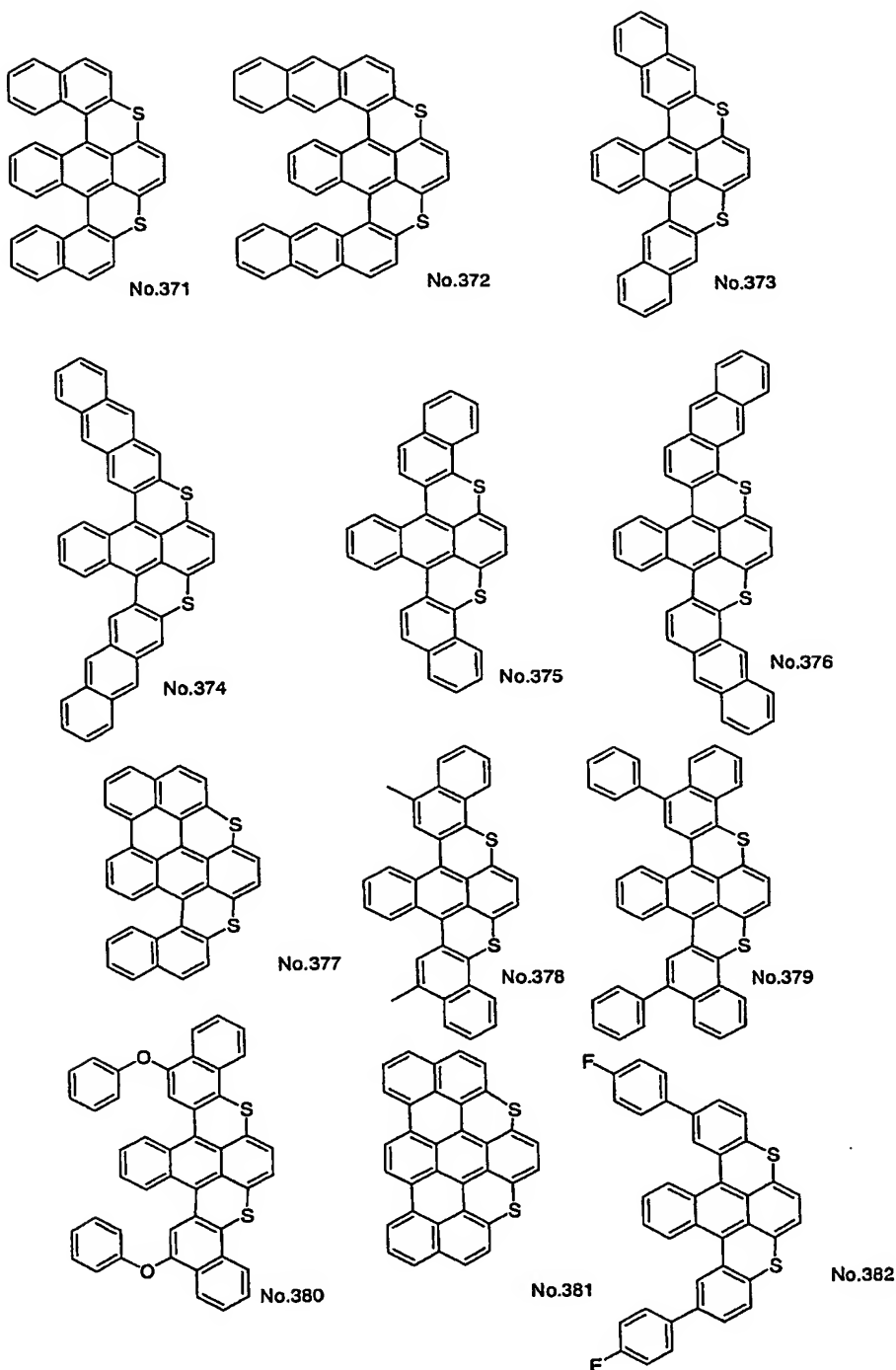
355	H	CHO	H	H	H	H	H	H
356	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
357	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
358	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
359	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
360	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
361	F	F	F	H	F	F	F	H
362	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
363	H	F	H	H	H	F	H	H
364	H	F	H	F	H	F	H	F
365	F	H	F	H	F	H	F	H
366	H	Br	H	H	H	Br	H	H
367	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H
368	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3
369	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H
370	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H

【0055】

X 3 及び X 4 が硫黄原子であるその他の化合物例を以下に列挙する。

【0056】

## 【化19】

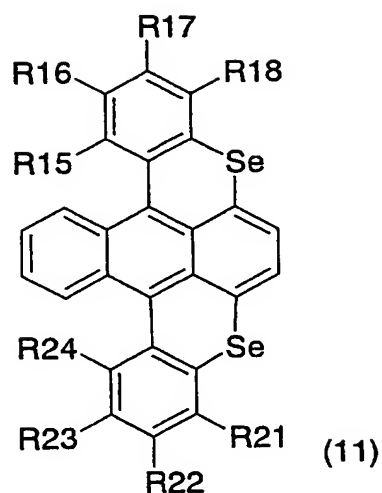


## 【0057】

以下にR19～R20及びR25～R28が水素原子で、Xがセレン原子である一般式(11)の例を表7に挙げる。

## 【0058】

【化20】



【0059】

表 7

化合物No.	R15	R16	R17	R18	R24	R23	R22	R21
383	H	H	H	H	H	H	H	H
384	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
385	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
386	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
387	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
388	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
389	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
390	H	CH3	H	H	H	H	H	H
391	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
392	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
393	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
394	H	Np	H	H	H	Np	H	H
395	H	H	H	Np	H	H	H	Np
396	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
397	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
398	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
399	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
400	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
401	H	Th	H	H	H	Th	H	H
402	H	Py	H	H	H	Py	H	H
403	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
404	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
405	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
406	H	Py	H	H	H	H	H	H
407	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
408	H	I	H	H	H	I	H	H
409	H	CN	H	H	H	CN	H	H
410	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
411	H	H	OH	H	H	H	OH	H
412	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
413	H	COOH	H	H	H	H	H	H



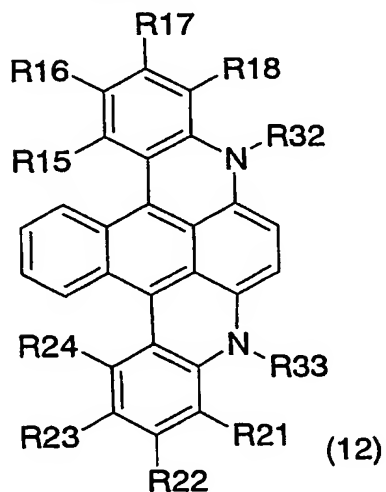
414	H	CHO	H	H	H	H	H	H
415	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
416	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
417	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
418	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
419	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
420	F	F	F	H	F	F	F	H
421	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
422	H	F	H	H	H	F	H	H
423	H	F	H	F	H	F	H	F
424	F	H	F	H	F	H	F	H
425	H	Br	H	H	H	Br	H	H
426	H	CF3	H	H	H	CF3	H	H
427	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3
428	H	H	C2F5	H	H	H	C2F5	H
429	CF3	H	CF3	H	CF3	H	CF3	H

## 【0060】

以下にR19～R20及びR25～R28が水素原子で、XがNR29である一般式(4)の例を挙げる。2つ存在するNR29をNR32とNR33とし、下記式(12)と書き改めて、表8に示した。表中、4MePhは4-メチルフェニル基、4PhPhは4-フェニルフェニル基、2PhPhは2-フェニルフェニル基、t-Buはt-ブチル基を示す。

## 【0061】

## 【化21】



## 【0062】

表8

化合物No.	R15	R16	R17	R18	R24	R23	R22	R21	R32	R33
430	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
431	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	CH3	CH3
432	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	H	H
433	H	H	H	H	H	H	H	H	CH3	CH3
434	H	H	H	H	H	H	H	H	CH2Br	CH2Br
435	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	CH2Ph	CH2Ph
436	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	Ph
437	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H	4MePh	4MePh

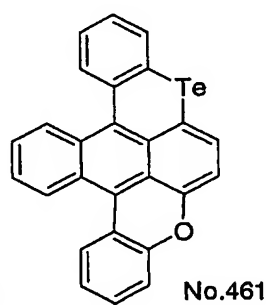
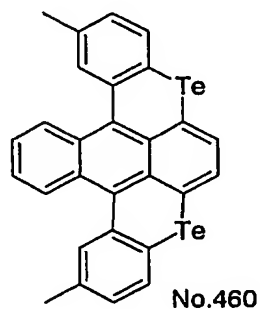
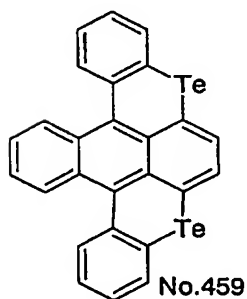
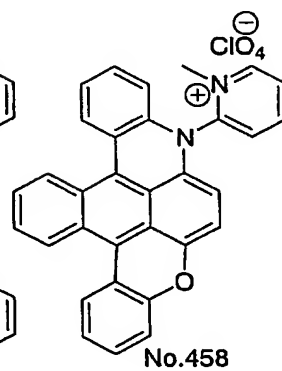
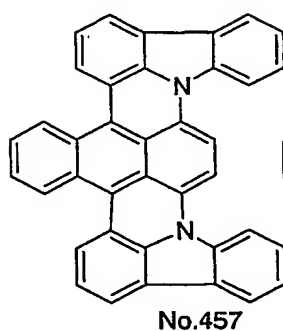
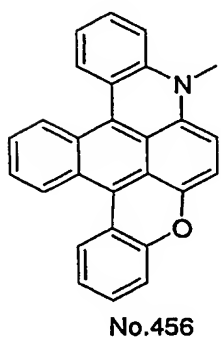
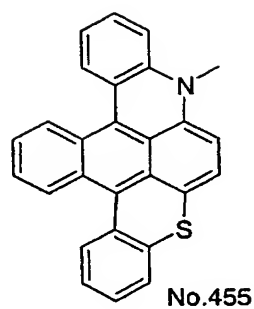
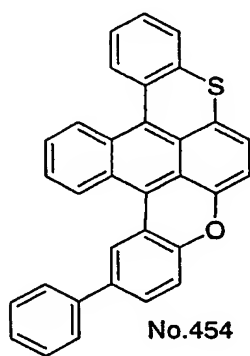
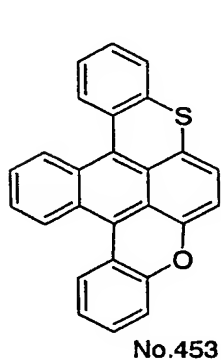
438	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
439	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	4PhPh	4PhPh
440	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph	2PhPh	2PhPh
441	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H
442	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	CH <sub>3</sub>
443	H	H	H	H	H	H	H	H	t-Bu	t-Bu
444	H	Ph	H	H	H	H	H	H	Ph	H
445	H	F	H	H	H	F	H	H	Ph	Ph
446	H	F	H	F	H	F	H	F	H	H
447	F	H	F	H	F	H	F	H	Ph	Ph
448	H	Br	H	H	H	Br	H	H	Ph	Ph
449	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	Ph	Ph
450	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Ph
451	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	Ph	Ph
452	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	Ph	Ph

【0063】

その他の化合物例を以下に列挙する。

【0064】

【化22】



## 【0065】

次に本発明の発光素子の構成を説明する。

本発明において使用しうる陽極として用いられる材料としては酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。この中でも一般的には光を透過させる必要があるために透明の電極が用いられることが多いが、基板側でなく基板上方へ発光を取り出すトップエミッション方式などにより透明で無い材料も使用することが可能である。

## 【0066】

これを支持する基板としてはソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、0.5mm以上の厚みがあれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスが市販されているのでこれも使用できる。また当然ガラス以外のポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等のプラスチックなどで出来た基板も使用が可能である。有機電界発光素子は酸素などの気体や水分などによる劣化が起こるため、必要であればガスバリア層など設けこれらを十分遮断できる構造のものが好ましい。またトップエミッション方式の場合は基板に素子駆動回路を有するシリコンなどの半導体の基板を用いることも可能である。

## 【0067】

電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば300Ω/□以下のITOの透明電極であれば素子電極として機能するが、10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を採用することが好ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常10~300nmの間で用いられる。例えばITOやIZOなどの透明の電極の形成方法としては、電子線ビーム法、スパッタリング法、真空蒸着法、化学反応法などが挙げられるが、特に制限を受けるものではない。

## 【0068】

陰極材料としては、電子を有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられ、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はこれら低仕事関数金属を含むアルミニウムもしくは銀等の安定な金属との合金、或いはこれらを積層した構造を採用できる。このうちマグネシウムと銀の合金やアルミニウムとリチウムの合金などが多用されている。また積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であり、フッ化リチウムとアルミニウムを順に積層した構造の電極も多用されている。また基板側でなく基板上方へ発光を取り出すため、比較的低温で製膜可能なITOやIZOなどの透明電極材料を使用しても良い。更に封止、保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、又はこれらの金属を含む合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素、酸化珪素、窒化酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムなどの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子、フッ素系高分子などで保護し、必要により酸化バリウム、五酸化リン、酸化カルシウム等の脱水剤、ゲッター剤と共にガラス管、金属管又はセラミック層とポリマー層を積層したような封止膜を用いて封止することが好ましい。

## 【0069】

本発明における有機薄膜は、陽極と陰極の電極間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を含む有機薄膜が形成される。その正孔輸送層に一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有せしめることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。

## 【0070】

本発明における有機薄膜層の構成は、1) 正孔注入層/正孔輸送層/電子輸送性発光層、2) 正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 正孔注入層/正孔輸送性発光層/電子輸送層、4) 正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、5) 正孔注入層/正孔輸送性発光層/正孔阻止層/電子輸送層そして更に6) 1ないし5)の組み合わせのそれぞれにおいて、電子輸送性発光層もしくは電子輸送層の後に電子注入層を更にもう一層付与した形態、7) 1)ないし6)の組み合わせにおいて使用する物質をそれぞれ混合して一層にした形態を基本として、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を含む構造であればよい。

## 【0071】

正孔輸送層は正孔輸送性物質単独又は二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔輸送性物質としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)又はビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やボルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から注入された正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

## 【0072】

電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時及び使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ペンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、カルバゾール誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層又は混合して使用しても構わない。

電子注入層に用いられる材料としては先に陰極材料でも述べたがフッ化リチウムや酸化リチウムのような無機塩、アルカリ金属をドーブした有機層やリチウムなどの有機金属錯体などが用いられる。

## 【0073】

正孔阻止層は正孔阻止性物質単独又は二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔阻止性物質としてはバソフェナントロリン、バソキユプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましいが、正孔が陰極側から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止することができる化合物であれば特に限定されるものではない。

## 【0074】

発光層は強い発光性を有する正孔輸送層、強い発光性を有する電子輸送層とも言い換えられるが、発光材料(ホスト材料及び又はドーパント材料)により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

## 【0075】

ドーパント材料の具体例としては従来から知られている、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とする Eu 錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF<sub>4</sub>錯体等のピロメテン誘導体、また特願 2003-172896 や特願 2003-181925 などに記載の誘導体を用いることが出来、さらにイリジウムや白金の金属錯体による燐光材料を使用したドーパントが好適に使用出来るが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパントを混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントをもちいてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した赤色発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、量子収率が高いものをドーピングすることがより好ましい。

## 【0076】

必要に応じ、用いるドーパントの量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して20質量%以下で用いる。好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは3質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することが出来るが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。用いるホスト材料としては、例えば前述した電子輸送性材料や正孔輸送材料に挙げた発光物質を使用することが出来る。好ましくは例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（N-アリルカルバゾール）又はビス（N-アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層又は混合して使用しても構わない。

## 【0077】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することが出来るが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（メチル）（メタ）アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに溶解もしくは分散させて用いることも可能である。

## 【0078】

正孔注入層について説明する。正孔注入層は前記一般式（1）又は（2）で示す基本骨格を有する化合物を含有する。また、フタロシアニン誘導体、m-MTDATA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン誘導体等の従来から用いられてきた材料を混合して使用しても良い。また正孔注入層として機能する範囲で前述の正孔輸送材料などを混合して使用することも出来る。

## 【0079】

本発明における有機薄膜の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂等に溶解・分散させてコーティングする方法（スピンコート、キャスト、ディップコートなど）、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。本発明における前記化合物を用いた正孔注入層も同様であるが、膜の均一性等を考えると抵抗加熱蒸着法が好ましい。

各層の厚みは、材料の抵抗値にもよるので限定することはできないが、通常0.5～5000nmの間で選ばれる。好ましくは1～1000nm、より好ましくは5～500nmである。本発明の正孔注入層の膜厚は0.5nm～300nm、好ましくは1nm～300nm、さらには3nm～100nmが好ましい。

## 【0080】

本発明において、電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値及び電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすることが好ましい。

## 【0081】

本発明の発光素子は低電圧での素子駆動が可能であり、低エネルギーでも十分な輝度を有し、発光効率が高い発光素子を提供できる。

## 【実施例】

## 【0082】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%をそれぞれ表す。

## 【0083】

## 実施例1

ITO透明電極を150nm堆積させたガラス基板（東京三容真空（株）製、 $14\Omega/\square$ 以下）を $25\times 25\text{mm}$ に切断、エッチングを行った。得られた基板を中性洗剤で10分間超音波洗浄、イオン交換水で5分 $\times$ 2回超音波洗浄、アセトンで5分 $\times$ 2回超音波洗浄、続いてイソプロピルアルコールで5分間 $\times$ 2回超音波洗浄し、この基板を素子作製の直前に10分間UV-オゾン洗浄し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $1.0\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔注入材料として化合物No.1を10nmの厚さに蒸着し、引き続き正孔輸送材料としてN, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン ( $\alpha\text{NPD}$ ) を50nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料として電子輸送性発光層としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム (AlQ3) を60nmの厚さに蒸着した。さらにMg-Ag (91:9%) 合金を200nm蒸着して陰極を形成し、 $2\times 2\text{mm}$ 角の発光素子を作製した。

## 【0084】

この発光素子の最高輝度は14Vにおいて $15000\text{cd}/\text{m}^2$ でダークスポットの無い均質な発光が得られた。電流効率は $100\text{mA}/\text{cm}^2$ のとき $3.44\text{cd}/\text{A}$ を、外部量子効率は $100\text{cd}/\text{m}^2$ のとき1.05%を示した。また発光輝度が $1\text{cd}/\text{m}^2$ 以上となる閾値電圧は4.5Vであった。

## 【0085】

## 実施例2～8

実施例1と同様にして発光素子を作成した。正孔注入層は実施例1のNo.1の代わりに表中に示す化合物を用いた。結果を表9に示す。それぞれ、電流効率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) は $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 及び外部量子効率 (%) は約 $100\text{cd}/\text{m}^2$ のときの値である、また閾値電圧 (V) は発光輝度が $1\text{cd}/\text{m}^2$ 以上となる電圧を示し、電力効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの値である。

## 【0086】

比較例 1, 2

実施例 1 と同様にして発光素子を作成した。正孔注入層は実施例 1 の No. 1 の代わりに比較例 1 では銅フタロシアニンを用い、比較例 2 では正孔注入層を設けなかった。結果を表 9 に示す。

## 【0087】

表 9

実施例	化合物No.	電流効率	閾値電圧	電力効率
1	1	3.4	4.5	1.5
2	2	3.4	5.3	1.3
4	9	3.1	5.3	1.3
5	39	3.4	5.0	1.3
6	40	3.2	3.3	1.5
7	93	3.3	4.8	1.4
8	96	3.1	4.8	1.3

比較例	化合物	電流効率	閾値電圧	電力効率
1	銅フタロシアニン	3.0	5.5	1.2
2	なし	3.0	7.2	1.1

## 【0088】

実施例及び比較例より明らかなように、本願における化合物を使用することにより、閾値電圧が低下し、電力効率の向上がみられた。これにより素子の使用電力が低減でき、安定性の向上した発光素子が得られる。

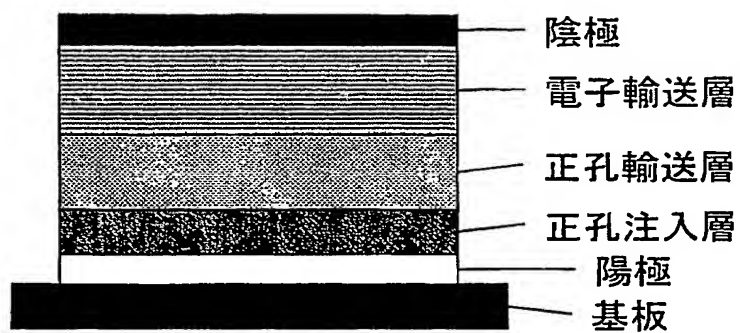
## 【図面の簡単な説明】

## 【0089】

【図 1】 図 1 は本発明の発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【書類名】 図面

【図 1】





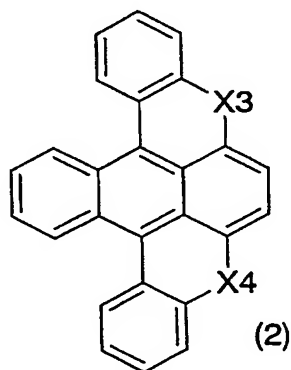
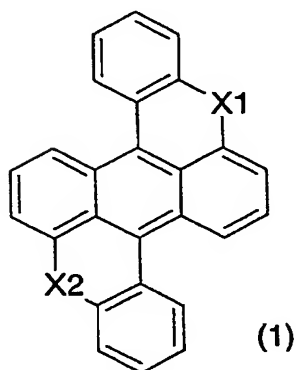
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低電圧での素子駆動が可能であり発光効率が高く、実用的な安定性・寿命を有する発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明は陽極と陰極の間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を含む有機薄膜が形成された電気エネルギーにより発光する素子であって、前記正孔注入層が下記一般式(1)又は(2)に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子。本発明の発光素子は閾値電圧が低く、電力効率の向上が大きい。これにより素子の使用電力が低減でき、安定性の向上した発光素子が得られる。

【化1】




【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-305338
受付番号	50301428443
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年 8月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月28日



特願 2 0 0 3 - 3 0 5 3 3 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 8 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名

日本化薬株式会社